

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 6 月 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 7 1 0 0 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 7 1 0 0 1

出 願 人
Applicant(s): 株式会社 クラレ

2 0 0 5 年 6 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



| | |
|-----------|------------------------------|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | K02520AP00 |
| 【提出日】 | 平成16年 6月 9日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官殿 |
| 【国際特許分類】 | C08L 29/04 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内 |
| 【氏名】 | 谷本 征司 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内 |
| 【氏名】 | 藤原 直樹 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000001085 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社クラレ |
| 【代表者】 | 和久井 康明 |
| 【電話番号】 | 086-425-3026 |
| 【手数料の表示】 | |
| 【予納台帳番号】 | 008198 |
| 【納付金額】 | 16,000円 |
| 【提出物件の目録】 | |
| 【物件名】 | 特許請求の範囲 1 |
| 【物件名】 | 明細書 1 |
| 【物件名】 | 要約書 1 |

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

エポキシ基を有するビニルモノマー単位 (A) を少なくとも 20 重量%含有する重合体およびビニルアルコール系重合体 (B) からなり、重量比 (A) / (B) が $2/100 \sim 200/100$ であり、(B) に結合した (A) の重量割合が (A) の全重量に対して 50% 以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が 500 nm 以下である樹脂の水性分散液。

【請求項 2】

ビニルアルコール系重合体 (B) が、分子内に炭素数 4 以下の α -オレフィン単位を 1 ~ 20 モル%含有し、けん化度 80 モル%以上のビニルアルコール系重合体である請求項 1 記載の水性分散液。

【請求項 3】

α -オレフィン単位がエチレン単位である請求項 2 記載の水性分散液。

【請求項 4】

ビニルアルコール系重合体 (B) が、1, 2-グリコール結合を 1.9 モル%以上含有し、けん化度 70 モル%以上のビニルアルコール系重合体である請求項 1 記載の水性分散液。

【請求項 5】

ビニルアルコール系重合体 (B) が、分子内に炭素数 4 以下の α -オレフィン単位を 1 ~ 20 モル%含有し、かつ α -オレフィン単位の含有量を X モル%とすると、1, 2-グリコール結合を $(1.7 - X/40) \sim 4$ モル%含有するビニルアルコール系重合体である請求項 1 記載の水性分散液。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水性分散液 (a) に耐水化剤 (b) を配合した組成物。

【請求項 7】

耐水化剤 (b) が、多価カルボン酸である請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水分散液または組成物を乾燥して得た樹脂粉末。

【書類名】明細書

【発明の名称】水性分散液および組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、室温下での乾燥においても、耐水性および透明性に優れた皮膜を形成し、かつ貯蔵安定性に優れたポリビニルアルコール系水性分散液および組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ビニルアルコール系重合体（以下ビニルアルコール系重合体をPVAと略記することがある）は各種バインダー、接着剤あるいは表面処理剤として広く使用されており、造膜性および強度において他の水溶性樹脂の追随を許さぬ優れた性能を有することが知られている。しかしながら、PVAは水溶性であるため、耐水性、特に低温で乾燥する場合の耐水性が悪いという欠点があり、従来、この欠点を改良するために種々の方法が検討されてきた。例えばPVAをグリオキサール、グルタルアルデヒドあるいはジアルデヒドデンプン、水溶性エポキシ化合物、メチロール化合物等で架橋させる方法が知られている。しかしながら、この方法でPVAを十分耐水化するためには100℃以上、特に120℃以上の高温で長時間熱処理することが必要である。また低温下での乾燥により耐水化するためには、例えばpH2以下というような強酸性条件を用いることも知られているが、この場合にはPVA水溶液の粘度安定性が悪く、使用中にゲル化する等の問題点を有している上、耐水性が不十分であるという欠点を有している。さらに、カルボキシル基含有PVAをポリアミドエピクロロヒドリン樹脂で架橋させる方法、アセトアセチル基含有PVAをグリオキサール等の多価アルデヒド化合物で架橋させる方法等も知られているが、これらの方法でも、耐水性が不十分であり、PVA水溶液の粘度安定性が悪い等の問題点を有している。

【0003】

また、エポキシ基を有するビニルモノマー単位を0.5～10重量%含有する重合体エマルジョンにPVAを配合したエマルジョン接着剤も知られているが（特許文献1）、このエマルジョン接着剤は、エポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が少量であり、後述する比較例6に示すとおり、室温で乾燥する場合、十分な耐水性および透明性を付与することができない。

また、PVAを乳化剤とし、エポキシ基を有するビニルモノマー単位を0.3～5重量%含有する酢酸ビニル系重合体を分散質とする水性接着剤も知られているが（特許文献2）、この水性接着剤についても、エポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が少量であり、後述する比較例7に示すとおり、室温で乾燥する場合、十分な耐水性を付与することができないし、透明性も悪い。

また、水性媒体中において、エポキシ樹脂にカルボキシル基などの官能基を有するPVAを反応させて得たエマルジョン（特許文献3）、およびこのエマルジョンに耐水化剤を配合した水性コーティング剤（特許文献4）も知られているが、ここで使用するエポキシ樹脂の使用量はPVA100重量部に対し500～50000重量部と多量であるため、比較例8に示すとおり、十分な貯蔵安定性を付与することができないし、透明性も悪い。

また、PVAを乳化剤とする水性エマルジョンにエポキシ化合物を配合した組成物も知られているが（特許文献5）、このエマルジョンは比較例9に示すとおり、エポキシ化合物の使用量が多く、さらにPVAに結合したエポキシ化合物の重量割合がエポキシ化合物の全重量に対して50重量%を下回るため、室温で乾燥する場合、十分な耐水性および貯蔵安定性を付与することができないし、さらに透明性も悪い。

【特許文献1】特開平8-48958号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平10-36801号公報（特許請求の範囲、【0008】、【0013】）

【特許文献3】特開2000-239350号公報（特許請求の範囲、【0012】）

【特許文献4】特開2000-290538号公報（特許請求の範囲、[0012]）

【特許文献5】特開平10-219068号公報（特許請求の範囲、[0024]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の従来技術の欠点を解消したものであり、室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れる皮膜が得られ、かつ貯蔵安定性に優れたPVA系水性分散液およびその組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的は、エポキシ基を有するビニルモノマー単位（A）を少なくとも20重量%含有する重合体およびビニルアルコール系重合体（B）からなり、重量比（A）／（B）が2／100～200／100であり、（B）に結合した（A）の重量割合が（A）の全重量に対して50%以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500nm以下である樹脂の水性分散液を提供することによって達成される。

また、上記目的は、上記の水性分散液に耐水化剤を配合した組成物を提供することによってより好適に達成される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れる皮膜が得られ、かつ貯蔵安定性にも極めて優れた水性分散液を得ることができる。また、本発明の水性分散液に耐水化剤を含有させることによって、さらに耐水性、貯蔵安定性が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明において、エポキシ基を有するビニルモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、1，2-エポキシ-5-ヘキセン、1，2-エポキシ-7-オクテン、1，2-エポキシ-9-デセン、8-ヒドロキシ-6，7-エポキシ-1-オクテン、8-アセトキシ-6，7-エポキシ-1-オクテン、N-（2，3-エポキシ）プロピルアクリルアミド、N-（2，3-エポキシ）プロピルメタクリルアミド、4-アクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、3-アクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、4-メタクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、3-メタクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、N-グリシドキシメチルアクリルアミド、N-グリシドキシメチルメタクリルアミド、N-グリシドキシエチルアクリルアミド、N-グリシドキシエチルメタクリルアミド、N-グリシドキシプロピルアクリルアミド、N-グリシドキシプロピルメタクリルアミド、N-グリシドキシブチルアクリルアミド、N-グリシドキシブチルメタクリルアミド、4-アクリルアミドメチル-2，5-ジメチル-フェニルグリシジルエーテル、4-メタクリルアミドメチル-2，5-ジメチル-フェニルグリシジルエーテル、アクリルアミドプロピルジメチル（2，3-エポキシ）プロピルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルジメチル（2，3-エポキシ）プロピルアンモニウムクロリド、メタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

【0008】

本発明においては、上記エポキシ基を有するビニルモノマー単位（A）を少なくとも全モノマーに対し20重量%含有する重合体（C）を使用することが重要である。エポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が20重量%未満では、目的とする室温下での乾燥において耐水性および透明性に優れた皮膜が得られないし、また貯蔵安定性にも優れた水性分散液を得ることができない。エポキシ基を有するビニルモノマー単位（A）の好適な含有量は50～100重量%、最適には80～100重量%である。エポキシ基を有するビニルモノマーと共重合する単量体としては、エポキシ基を有するビニルモノマーと共重

合するものであればとくに制限されないが、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレンなどの α -オレフィン、アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、*N*-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのアクリルアミド誘導体、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、*N*-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体などのメタクリルアミド誘導体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン、酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物、マレイン酸およびその塩またはそのエステルまたはその無水物、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。

【0009】

本発明に用いられるPVA(B)のけん化度について特に制限はないが、本発明の目的達成のためには、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、最適には70モル%以上である。けん化度があまり低すぎると、PVAが本来有する性質である水溶性が低下する恐れがある。またPVA(B)の重合度についても特に制限はないが、本発明の目的達成のためには、好ましくは100~8000、さらに好ましくは200~3000、最適には250~2500である。重合度があまり小さすぎると、PVAの分散安定剤としての機能が充分発揮されない恐れがある。

【0010】

本発明において、PVA(B)は、ビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル系単量体を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法が適用できる。重合触媒としては、重合方法に応じて、アゾ系触媒、過氧化物系触媒、レドックス系触媒などが適宜選ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加水分解、加水分解などが適用でき、この中でもメタノールを溶剤とし苛性ソーダ(NaOH)触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

【0011】

ビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられるが、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

【0012】

また、本発明において用いられるPVA(B)は、本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体単位を含有しても差し支えない。このような単量体として、上記したエポキシ基を有するビニルモノマーと共重合する単量体として例示したものと同様のもの、例えば、

α -オレフィンなどが挙げられる。

【0013】

PVA(B)として、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1~20モル%含有するビニルアルコール系重合体(α -オレフィン変性PVAと略記することがある)を用いることは好ましい態様のひとつである。該PVAを用いることで耐水性がさらに向上する。 α -オレフィン変性PVAは、ビニルエステルと炭素数4以下の α -オレフィンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ここで炭素数4以下の α -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン単位が挙げられるが、エチレン単位が好ましく用いられる。

エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位の含有量は、1~20モル%であることが好適であり、より好ましくは1.5モル%以上、さらに好ましくは2モル%以上であり、また好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは12モル%以下である。エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位がこの範囲にある時、より優れた耐水性を付与することができる。

【0014】

また、 α -オレフィン単位を1~20モル%含有するPVAとしては、 α -オレフィン単位をXモル%とすると、1,2-グリコール結合を $(1.7 - X/40)$ モル%以上有するビニルアルコール系重合体も本発明の好ましい態様のひとつであり、この重合体を使用することにより、得られるPVA系水性分散液の粒子径がより小さくなり好ましい。

この重合体の製法としては、例えば、1,2-グリコール結合量が上記の範囲内の値になるように、ビニレンカーボネートをビニルエステルおよびエチレンと共重合した後、けん化する方法、エチレンとビニルエステル系単量体を共重合する際に、重合温度を通常条件より高い温度、例えば75~200℃として加圧下に重合した後、けん化する方法などが挙げられる。後者の方法において、重合温度は好ましくは5~190℃であり、さらに好ましくは100~160℃である。

【0015】

この場合、1,2-グリコール結合の含有量は、 $(1.7 - X/40)$ モル%以上であることが好ましく、より好ましくは $(1.75 - X/40)$ モル%以上、さらに好ましくは $(1.8 - X/40)$ モル%以上であり、最適には $(1.9 - x/40)$ モル%以上である。また、1,2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで1,2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。

【0016】

さらに、本発明においては、PVA(B)として、1,2-グリコール結合を1.9モル%以上有するPVA(高1,2-グリコール結合含有PVAと略記することがある)を用いることも好ましい態様のひとつである。該PVAを用いることでPVA(B)に結合するエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の割合が増加する。

このような1,2-グリコール結合の含有量の高いPVAの製造方法としては特に制限はなく、公知の方法が使用可能である。一例として、1,2-グリコール結合量が上記の範囲内の値になるようにビニレンカーボネートをビニルエステルと共重合する方法、ビニルエステルの重合温度を通常条件より高い温度、例えば75~200℃として加圧下に重合する方法などが挙げられる。後者の方法においては、重合温度は95~190℃であることが好ましく、100~180℃であることが特に好ましい。また加圧条件としては、重合系が沸点以下になるように選択することが重要であり、好適には0.2MPa以上、さらに好適には0.3MPa以上である。また上限は5MPa以下が好適であり、さらに3MPa以下がより好適である。上記の重合はラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などいずれの方法でも行うことができるが、溶液重合、とくにメタノールを溶媒とする溶液重合法が好適である。このようにして得られたビニルエステル重合体を通常の方法によりけん化することにより1,2-グリコール結合の含有量の高いPVAが得られる。PVAの1,2-グリコール結合の含有量は1.9

モル%以上であることが好適であり、より好ましくは1.95モル%以上、さらに好ましくは2.0モル%以上、最適には2.1モル%以上である。また、1,2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで、1,2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。

【0017】

本発明において、重合体(C)中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)とPVA(B)の重量比(A)/(B)は2/100~200/100であることが重要であり、より好ましくは3/100~180/100、最適には7/100~70/100である。重量比(A)/(B)があまり小さすぎると、耐水性を十分に付与できない。一方、(A)と(B)の重量比(A)/(B)があまり高すぎると、得られるPVA系水性分散液の貯蔵安定性が低下する。重合体(C)とPVA(B)の重量比(C)/(A)はとくに制限されないが、2/100~300/100の範囲から選ぶのが好適である。

【0018】

本発明において、重合体(C)中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)がPVA(B)と結合している割合{(A)の全重量に対する(B)に結合した(A)の重量割合}(以下(A)の結合割合と記す)が50%以上であることも重要であり、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、最適には80%以上である。(A)の結合割合がこの範囲を満足する場合、優れた耐水性、透明性、貯蔵安定性を付与することができる。ここで、重合体(C)中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の結合割合は、後述の実施例1に記載の方法により測定される。

【0019】

本発明の水性分散液の樹脂の粒子径は、動的光散乱法による測定値が500nm以下であることが重要であり、好ましくは400nm以下、より好ましくは300nm以下、最適には200nm以下である。平均粒子径が500nmをこえた場合、耐水性は充分付与されないし、また貯蔵安定性も低下する懸念が生じる。下限値はとくに限定されないが、20nm以上、さらには50nm以上が好適である。動的光散乱法による測定は、例えば、大塚電子(株)製のレーザーゼータ電位計ELS-8000等により行うことができる。水性分散液の樹脂の粒子径は、(A)と(B)の重量比、さらには水性分散液の製造条件(重合温度、重合時間、単量体、重合開始剤、分散剤の添加時期、連鎖移動剤の使用量など)を適宜選択することによって調整される。

【0020】

本発明の水性分散液の製法としては、特に制限されないが、例えばPVA(B)の水溶液を分散剤に用い、エポキシ基を有するビニルモノマーを一時又は連続的に添加し、過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の過酸化水素系重合開始剤等の重合開始剤を添加し、乳化重合する方法が挙げられる。前記重合開始剤は還元剤と併用し、レッドックス系で用いられる場合もある。その場合、通常、過酸化水素は酒石酸、酒石酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどと共に用いられる。また、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムは亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどとともに用いられる。中でも過酸化水素を用いた場合に、上記した(A)の結合割合が増加するため好適に用いられる。

【0021】

このようにして得られた水性分散液は、重合後そのまま用いることもできるし、また乾燥、好適には噴霧乾燥して粉末化し、それをそのまま、または使用時に再乳化して用いることもできる。乾燥して得られる粉末は、粉末同士のブロッキングがなく、また再乳化する際凝集も見られず再分散性に優れている。噴霧乾燥には、流体を噴霧して乾燥する通常の噴霧乾燥が使用できる。噴霧の形式により、ディスク式、ノズル式、衝撃波式などがあるが、いずれの方法でも良い。また、熱源としても、熱風や加熱水蒸気等が用いられる。乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、水性樹脂分散液の濃度、粘度、流量等によって適宜選択すればよい。乾燥温度は、100℃~150℃が適当であり、この乾燥温度の範

圈内で、十分に乾燥した粉末が得られるように、他の乾燥条件を設定することが望ましい。

【0022】

本発明においては、上記水性水分散液（または乾燥粉末）（a）に、耐水化剤（b）を配合し、組成物として用いることも好ましい態様のひとつである。耐水化剤を用いることで耐水性をより向上させることが可能となる。

【0023】

耐水化剤（b）としては特に制限されないが、アミン化合物、チオール化合物、ジシアンジアミド、酸無水物、イミダゾール類および多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の硬化剤である。中でも多価カルボン酸が安全性の観点から好適に用いられる。

アミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族ポリアミン類、メンセンジアミン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソホロンジアミン、N-3-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、2, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス（アミノシクロヘキシル）メタン、1, 3-ビス（アミノシクロヘキシルプロパン）、ビス（3-メチルー4-アミノシクロヘキシル）メタン、1, 4-ビス（エチルアミノ）シクロヘキサン等の脂環族ポリアミン類、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、4-（1-アミノエチル）アニリン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス（3-エチルー4-アミノ-5-メチルフェニルメタン）、1, 4-ビス〔2-（3, 5-ジメチルー4-アミノフェニル）プロピル〕ベンゼン等の芳香族ポリアミン類、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ビス（3-アミノプロピル）ピペラジン等のヘテロ環族ポリアミン類などのポリアミン系硬化剤、これらポリアミン類とダイマー酸などのジカルボン酸を定法によって反応させて得られるポリアミドポリアミン硬化剤などが挙げられる。

【0024】

アミン化合物として、第3アミンも使用できる。第3アミンとしては、特に制限はないが、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルベンジルアミン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデカンなどが主に用いられる。

チオール化合物としては、メルカプト基を2つ以上有する化合物であれば特に制限はない。このような化合物としては、例えば油化シェルエボキシ（株）製Capcure 3-800、Capcure WR-6、Epomate QX11、Epomate QX-40、旭電化工業（株）製アデカハードナーEH316、アデカハードナーEH317等が挙げられる。

酸無水物としては、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物等の脂肪族酸無水物、メチルトetraヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環族酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート等の芳香族酸無水物等が挙げられる。

イミダゾール化合物も特に制限されないが、2-メチルイミダゾール、2-エチルー4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。

多価カルボン酸としては、酒石酸、クエン酸、エリソルビン酸、L-アスコルビン酸、乳酸、グルコン酸、DL-リンゴ酸などが挙げられ、酒石酸、クエン酸等が好ましく用いられる。

【0025】

水性分散液 (a) と耐水化剤 (b) との重量配合比率 $[(a)/(b)]$ (固形分換算) は特に制限されないが、通常、 $99.9/0.1 \sim 50/50$ であり、好ましくは $99.5/0.5 \sim 70/30$ である。 $(a)/(b)$ が $99.9/0.1$ を超える場合には耐水性向上効果が見られない場合があり、 $50/50$ 未満の場合には組成物の貯蔵安定性が低下する懸念がある。

【0026】

本発明の水性分散液または組成物には、必要に応じて溶媒、各種添加剤、他の水溶性樹脂あるいは高分子水性分散体等を含むことができる。溶媒としては水が好ましく用いられるが、これに各種アルコール、ケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を併用して用いることもでき、また添加剤としては、各種消泡剤、各種分散剤、ノニオン性あるいはアニオン性界面活性剤、シランカップリング剤、pH調節剤あるいは炭化カルシウム、クレー、タルク、小麦粉などの充填剤等が挙げられる。水溶性樹脂としてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはその共重合体、ポリアクリルアミド等の(メタ)アクリル系重合体、ポリビニルピロリドンまたはその共重合体等が挙げられる。高分子水性分散体としてはアクリル重合体及び共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ビニルエステル系重合体及び共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体等の水性分散体が挙げられる。

【0027】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「%」および「部」は特に断りのない限り、「重量%」および「重量部」を意味する。

【実施例1】

【0028】

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900g、PVA-1 {重合度1700、けん化度98.5モル%：(株)クラレ製PVA-117} 100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却し、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル25g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が11.96% (メタクリル酸グリシジルの重合率99.7%) の樹脂の水性分散液が得られた。得られた水性分散液を以下の方法により評価した。

(1) 皮膜の耐水性

水性分散液を20℃65%RH下で、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称する)フィルム上に流延し、7日間、室温下に、乾燥させて500μmの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜き、それを試料として20℃の水に24時間浸漬した場合の、皮膜の吸水率、溶出率を求めた。

吸水率(%)： $\{(\text{浸漬後の皮膜吸水重量}/\text{浸漬前の皮膜絶乾重量}) - 1\} \times 100$

溶出率(%)： $\{1 - (\text{浸漬後の皮膜絶乾重量}/\text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \times 100$

* 浸漬前の皮膜絶乾重量： $\text{浸漬前の皮膜重量(含水)} - \{\text{浸漬前の皮膜重量(含水)} \times \text{皮膜含水率}(\%) / 100\}$

* 皮膜含水率：皮膜(20℃水に浸漬する試料とは別の試料)を、105℃、4時間で絶乾し、皮膜の含水率をあらかじめ求める。

* 浸漬後の皮膜絶乾重量：浸漬後の皮膜を105℃、4時間で絶乾した重量。

* 浸漬後の皮膜吸水重量：浸漬後の皮膜を水中から引き上げた後、皮膜についた水分をガーゼで拭き取り秤量。

(2) 貯蔵安定性

水性分散液を40℃に1週間放置し、目視により粘度変化を観察し、以下の基準により評価した。

○変化なし、△流動性あるがやや増粘、×ゲル化

(3) 粒子径の測定

水性分散液をイオン交換水により0.05%に希釈し、DLS平均粒子径を大塚電子製ELS-8000を用いて測定した。

(4) エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の結合割合

水性分散液を20℃65%RH下で、PETフィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ500μmの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜いたものを試料として、アセトンにて24時間ソックスレー抽出し、抽出物分から(A)の結合割合を求めた。

$$(A) \text{の結合割合}(\%) = \{1 - (\text{抽出物の絶乾重量} / \text{皮膜中の(A)の全重量})\} \times 100$$

抽出物の皮膜絶乾重量：抽出物を105℃、4時間で絶乾した重量。

(5) 透明性

水性分散液を20℃65%RH下で、PETフィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ500μmの乾燥皮膜を得た。皮膜の透明性を目視により以下の基準で評価した。

○：透明、△：やや白濁、×：白濁

【実施例2】

【0029】

実施例1で用いたPVA-1に代えてPVA-2（重合度1700、けん化度98モル%、エチレン含有量5モル%）を用いた他は、実施例1と同様にして、固形分11.95%の水性分散液を得た。

【実施例3】

【0030】

実施例1で用いたPVA-1に代えてPVA-3（重合度1000、けん化度99.2モル%、エチレン含有量7モル%）を用いた他は、実施例1と同様にして、固形分11.9%の水性分散液を得た。

【0031】

比較例1

実施例1で用いたPVA-1水溶液をそのまま評価した。

【0032】

比較例2

実施例3で用いたPVA-3水溶液をそのまま評価した。

【実施例4】

【0033】

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900g、PVA-4 {重合度1700、けん化度88モル%：(株)クラレ製PVA-217} 100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル50g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.8%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液に固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合し、組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

【実施例5】

【0034】

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水1850g、PVA-4 100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル150g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が12.5%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分1

00 g に対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100 g を配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

【0035】

比較例3

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900 g、PVA-4 100 g を仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130 rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル500 g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5 g 仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50 g を3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.7%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100 g に対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100 g を配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

【0036】

比較例4

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2250 g、PVA-1 100 g を仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130 rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル250 g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5 g 仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50 g を3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.6%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100 g に対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100 g を配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

【0037】

比較例5

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900 g、PVA-4 100 g を仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130 rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル500 g、ラウリルメルカプタン2.5 g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5 g 仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50 g を3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.6%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100 g に対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100 g を配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

【実施例6】

【0038】

実施例4で用いた酒石酸に代えてエチレンジアミンを同量用いた他は、実施例4と同様にして評価を行った。結果を併せて表1に示す。

【実施例7】

【0039】

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900 g、PVA-5（重合度1700、けん化度98モル%、1,2-グリコール結含量2.2モル%）100 g を仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130 rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル50 g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5 g 仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50 g を3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.8%の水性分散液が得られた。得られた水性樹脂の分散液の固形分100 g に対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100 g を配合し組成物を調製した。該組成物の評価を実施例1と同様に行い、結果を併せて表1に示す。

【実施例8】

【0040】

実施例 1 で得られた水性分散液を 120℃ の熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径 20 μm の樹脂粉末を得た。得られた粉末同士のブロッキングは見られなかった。また、該粉末を水中に 10% 濃度で再分散したが、凝集は見られず再分散性は優れていた。得られた再分散液を実施例 1 と同様に評価した。結果を併せて表 1 に示す。

【0041】

比較例 6

10 リットルのオートクレーブに PVA-6 {重合度 500、けん化度 88 モル%、(株)クラレ製 PVA-205} の 25% 水溶液 350 g、PVA-4 の 10% 水溶液 721 g、アルキルアリルポリエチレンオキシド (エチレンオキシド 40 モル) の 70% 水溶液 16.1 g、酢酸ナトリウム塩の 30% 水溶液 4.2 g、硫酸第一鉄の 1% 水溶液 7.5 g、ホルムアルデヒドスルホキシド酸ナトリウム 2 g 及び水 1400 g を挿入、希釈したリン酸を用いて pH を 5 に調節した。窒素で置換した後に酢酸ビニル 2660 g を反応容器に挿入した。次に反応容器にエチレンで圧力を加えて 47.7 kg/cm² にし、50℃ で 15 分間平衡にさせた。そして第三ブチルヒドロペルオキシド 15 g を水 250 g に溶解した水溶液及びアスコルビン酸 10 g を水 250 g に溶解した水溶液を 3.5 時間かけて添加することにより重合を開始した。その後、水 700 g、PVA-6 の 25% 水溶液 50 g、PVA-4 の 10% 水溶液 100 g、アルキルアリルポリエチレンオキシド (エチレンオキシド 40 モル%) の 70% 水溶液 5.4 g、酢酸ビニル 1140 g、N-ビニルホルムアミド 76 g、グリシジルメタクリレート 76 g、アクリル酸 76 g 及びブチルアクリレート 76 g を含む乳化したプレミックスを開始剤と共に 3 時間かけて添加した。内温を 75℃ に調整して重合を行い、エチレンの圧力は 84 kg/cm² に昇圧、2 時間保持した。開始剤を添加後、30 リットルの容器に移し減圧下、未反応のエチレンを除去した。得られた重合体中のグリシジルメタクリレート単位 (A) の含有量は 1.5 重量% であった。実施例 1 と同様に評価を行った結果を併せて表 1 に示す。

【0042】

比較例 7

温度計、攪拌機、冷却器、滴下漏斗を備えた 4 つ口フラスコに常温で脱イオン水 429.6 g、PVA-4 17 g を仕込み 80℃ で 2 時間かけて溶解した。その後、70℃ まで冷却し、酢酸ビニル 52.4 g およびグリシジルメタクリレート 1 g の混合モノマーと、過硫酸カリウム 0.1 g とを添加した。80℃ に昇温し、酢酸ビニル 472 g およびグリシジルメタクリレート 9 g の混合モノマーと脱イオン水 30 g および過硫酸カリウム 9 g の水溶液とを 3 時間にわたり滴下した後、さらに 80℃ で 2 時間維持し、室温に冷却することによりエマルジョンが得られた。得られた重合体中のグリシジルメタクリレート単位 (A) の含有量は 1.8 重量% であった。該エマルジョンの評価を実施例 1 と同様にを行った結果を併せて表 1 に示す。

【0043】

比較例 8

アミノ基含有ポリビニルアルコール (ビニルホルムアミドと酢酸ビニルを共重合した後けん化して得たポリビニルアルコール：重合度 350、けん化度 98.5 モル%、一級アミノ基含有量 1.5 モル%、PVA-7) の 5% 水溶液 100 g を 20℃ においてホモミキサーで強攪拌しながら、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート 828；油化シェルエポキシ製) 100 g を加え乳化し、エポキシ樹脂エマルジョンを得た。該エマルジョンの評価を実施例 1 と同様にを行った結果を併せて表 1 に示す。

【0044】

比較例 9

一級アミノ基含有 PVA (重合度 1000、けん化度 97 モル%、一級アミノ基含有量 2.1 モル%、ビニルホルムアミドと酢酸ビニルを共重合した後けん化して得たポリビニルアルコール、PVA-8) 5 g に水 100 g を加え、95℃ で PVA を加熱溶解した。PVA 水溶液を耐圧オートクレーブに仕込み、酢酸ビニル 100 g を添加して、窒素置換後、エチレンを 40 kg/cm² まで圧入した。次いで、内温を 60℃ に上げ、V-50

(和光純薬製) { 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド} の1%水溶液を逐次添加して共重合を行った。共重合は3時間で完了し、固形分濃度53.0%、粘度1120 mPa・sの酢酸ビニル-エチレン共重合体エマルジョンを得た。該エマルジョンの100gに対して、エチレングリコールジグリシジルエーテルを5g添加し、水性エマルジョン組成物を調製した。これを用いて、実施例1と同様に行った結果を併せて表1に示す。

【0045】

【表 1】

| | 水性分散液(a) | | | | | | | 耐水化剤 (b) | 皮膜耐水性 | | 貯蔵 安定性 | 透明性 |
|------|----------------|-------------|---------------|---------------|--------------------|----------|-------------|-------------|------------|------------|-----------|-----|
| | (B) | 重合度 | けん化度 (モル%) | エチレン (モル%) | 1,2-グリコール (モル%) | (A)/(B) | 粒子径 (nm) | | 吸水率 (%) | 溶出率 (%) | | |
| 実施例1 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 25/100 | 120 | - | 250 | 9.6 | ○ | ○ |
| 実施例2 | PVA-2 | 1700 | 98 | 5 | 1.5 | 25/100 | 110 | - | 160 | 6.7 | ○ | ○ |
| 実施例3 | PVA-3 | 1000 | 99.2 | 7 | 1.5 | 25/100 | 170 | - | 98 | 2.8 | ○ | ○ |
| 比較例1 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 0/100 | - | - | 3400 | 75 | ○ | ○ |
| 比較例2 | PVA-3 | 1000 | 98.2 | 7 | 1.6 | 0/100 | - | - | 250 | 11.2 | × | ○ |
| 実施例4 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 50/100 | 90 | 酒石酸 | 360 | 16.4 | ○ | ○ |
| 実施例5 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 150/100 | 230 | 酒石酸 | 380 | 17.1 | ○ | ○ |
| 比較例3 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 500/100 | 550 | 酒石酸 | 510 | 34 | △ | ○ |
| 比較例4 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 250/100 | 540 | 酒石酸 | 480 | 32 | △ | ○ |
| 比較例5 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 500/100 | 450 | 酒石酸 | 1580 | 54 | △ | ○ |
| 実施例6 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 50/100 | 90 | エチレンジアミン | 350 | 14.5 | △ | ○ |
| 実施例7 | PVA-5 | 1700 | 98 | - | 2.2 | 50/100 | 70 | 酒石酸 | 270 | 8 | ○ | ○ |
| 実施例8 | PVA-1 | 1700 | 98.5 | - | 1.6 | 25/100 | 120 | - | 260 | 10 | ○ | ○ |
| 比較例6 | PVA-6 PVA-4 | 500 1700 | 88 88 | - | 1.6 | 41.7/100 | 1500 | - | 500 | 20 | △ | × |
| 比較例7 | PVA-4 | 1700 | 88 | - | 1.6 | 58.8/100 | 1600 | - | 550 | 23 | △ | × |
| 比較例8 | PVA-7 | 350 | 98.5 | - | 1.6 | 500/100 | 2300 | - | 270 | 13 | △ | × |
| 比較例9 | PVA-8 | 1000 | 97 | - | 1.6 | 205/100 | 1600 | - | 350 | 15 | × | × |

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明の水性分散液および組成物は、室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れた皮膜を形成し、同時に貯蔵安定性にも極めて優れているため、紙用オーバーコート

剤、とりわけ高温で熱処理のできない感熱紙オーバーコート剤等に好適に使用される。また、合板二次加工用接着剤等の無機物あるいは有機物用接着剤、セラミックス用バインダー、顔料分散などの分散剤、架橋性エマルジョンの重合安定剤、ゼラチンブレンドあるいは感光性樹脂等の画像形成材料、菌体固定ゲルあるいは酵素固定ゲル等のハイドロゲル用基材、塗料用ビヒクル、無機質材料あるいは有機質材料の処理剤、たとえば表面コート剤にも有効に使用され、さらには、従来水溶性樹脂が使用されていた用途にも広範に使用できる。さらに、フィルム、シート、繊維などの成形物にも使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 室温下での乾燥においても耐水性および透明性に優れた皮膜を形成し、同時に貯蔵安定性に優れたポリビニルアルコール系水性分散液および組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)を少なくとも20重量%含有する重合体およびビニルアルコール系重合体(B)からなり、重量比(A)/(B)が2/100~200/100であり、(B)に結合した(A)の重量割合が(A)の全重量に対して50%以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500nm以下である樹脂の水性分散液。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 1 0 8 5

19900809

新規登録

5 9 2 0 5 0 0 6 5

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

株式会社クラレ